

PAT-NO: JP409314772A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09314772 A

TITLE: WRAPPING LAMINATE FILM HAVING
OUTERMOST LAYER OF POLYPROPYLENE RESIN

PUBN-DATE: December 9, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

IBE, SEIICHI
OMORI, TAKEO
SATO, TAKASHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KUREHA CHEM IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08151691

APPL-DATE: May 23, 1996

INT-CL (IPC): B32B027/32, B32B027/00 , B32B027/28 ,
B65D030/02 , B65D065/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a wrapping multilayer film with an excellent pinhole resistance, transparency, gas barrier property and moldability at well as a moderate pliability and good label adaptability.

SOLUTION: In this laminate film, the outermost layer consists of a polypropylene resin and SEBS block copolymer, and an oxygen-barrier layer consists of any one constitution of (1)-(5), i.e., (1) an ethylene vinyl

acetate copolymer saponified substance (refer to EVOH hereinafter) and modified ionomer, (2) EVOH, ionomer, and polyamide, (3) vinyliden chloride resin, (4) polyacrylonitrile or unsaturated nitrile resin, or (5) aromatic polyamide resin, and a seal layer being an outermost layer consists of VLDPE.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-314772

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32			B 3 2 B 27/32	Z
27/00			27/00	H
27/28	1 0 2		27/28	1 0 2
B 6 5 D 30/02			B 6 5 D 30/02	
65/40			65/40	A
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-151691

(22) 出願日 平成8年(1996)5月23日

(71) 出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72) 発明者 伊部 清一

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター内

(72) 発明者 大森 武雄

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター内

(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂を最外層とする包装用積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、耐ピンホール性、透明性、ガスバリアー性および成形性に優れるとともに、適度な柔軟性、優れたラベル適性を有する包装用多層フィルムを提供することにある。

【解決手段】 最外層がポリプロピレン樹脂とSEBSブロック共重合体とからなり、酸素バリアー層が下記

(1)～(5)のいずれかの構成、即ち、

(1) エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、「EVOH」と称する）と変性アイオノマーからなる

(2) EVOHとアイオノマーとポリアミドからなる

(3) 塩化ビニリデン系樹脂からなる

(4) ポリアクリロニトリルもしくは不飽和ニトリル系樹脂からなるか、または

(5) 芳香族ポリアミド系樹脂からなり、最内層であるシール層がVLDPEからなる包装用積層フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】最外層がポリプロピレン樹脂とスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン（以下、「SEBS」と称する）ブロック共重合体とからなり、酸素バリアー層が下記（1）～（5）のいずれかの構成、即ち、

- （1）エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、「EVOH」と称する）と変性アイオノマーからなる
- （2）EVOHとアイオノマーとポリアミドからなる
- （3）塩化ビニリデン系樹脂からなる

（4）ポリアクリロニトリルもしくは不飽和ニトリル系樹脂からなるか、または

（5）芳香族ポリアミド系樹脂からなり、最内層であるシール層が超低密度ポリエチレン（以下、「VLDPE」と称する）からなる包装用積層フィルム。

【請求項2】最外層がポリプロピレン系樹脂90～60重量%とSEBSブロック共重合体10～40重量%からなる請求項1に記載の包装用積層フィルム。

【請求項3】深絞り成形用である請求項1または2に記載の包装用積層フィルム。

【請求項4】ピロー包装用である請求項1または2に記載の包装用積層フィルム。

【請求項5】パウチ用である請求項1または2に記載の包装用積層フィルム。

【請求項6】最内層に隣接して、最外層側にさらにポリオレフィンからなる層を有する請求項1に記載の包装用積層フィルム。

【請求項7】最内層を構成するVLDPEがアンチブロッキング剤、滑剤を含む請求項1に記載の包装用積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリプロピレン樹脂とSEBSブロック共重合体とからなる樹脂層を最外層とし、VLDPEからなる層を最内層であってシール層とする包装用積層フィルムに関する。本発明で提供される包装用積層フィルムは、耐ピンホール強度、透明性に優れるとともに、適度な柔軟性を有しており、物品の包装、主として畜肉食品、水産加工品、加工食品等の包装に用いられる。

【0002】

【従来の技術】食品の包装形態が多種類にわたってきているが、それぞれの包装形態により用いられるフィルムに要求される性質は異なるものである。例えば、深絞り包装用フィルムとしては被包装物とフィルムとの間が密着していることが要求される。これは、被包装物が非食品であっても、フィルムが被包装物の形状に沿って密着していることが包装品の外観を綺麗に見せる点で要求される。また食肉などの様に液汁分離を起こしやすい被包装物にあっては、フィルムと被包装物との間の空隙に液汁が分離し、外観をそこねたり、腐敗の原因となった

りするので密着すること（密着性）が望まれる。さらに、被包装品が明瞭に見えること（透明性）、一次成形、二次成形においてフィルムに皺が入らないこと（成形性）、包装品自体が酷使に耐えること（耐ピンホール性）、包装品にラベルが貼り易いこと（ラベル適性）等が望まれる。同様の特性は深絞り包装に限らず、ピロー包装、パウチ等に於ても同様に望まれる。

【0003】これらの要望を満たすべく、従来から多くのフィルムが提案され、現在実用に供されている。例えば、最外層にポリプロピレン系樹脂、酸素バリアー層にEVOH、中間層にLLDPE、最内層にエチレン-メチルメタクリル酸共重合体を使用した深絞り成型用積層フィルム、また、最外層に6Ny、酸素バリアー層にEVOH、中間層にEVA、最内層にエチレン-アクリル酸共重合体を使用した深絞り成型用フィルム等が市販されている。これらのフィルムは、それぞれ市場に受け入れられ、その特徴が評価されているが上述の要望点についてさらなる改善が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐ピンホール性、透明性、ガスバリアー性、成形性に優れるとともに、適度な柔軟性、優れたラベル適性を有する包装用多層フィルムを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポリプロピレン樹脂とSEBSブロック共重合体からなる樹脂を最外層とし、VLDPEからなる層を最内層（シール層）とする包装用積層フィルムが、かかる課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、最外層がポリプロピレン樹脂とスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン（以下、「SEBS」と称する）ブロック共重合体とからなり、酸素バリアー層が下記（1）～（5）のいずれかの構成、即ち、

- （1）エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、「EVOH」と称する）と変性アイオノマーからなる
- （2）EVOHとアイオノマーとポリアミドからなる
- （3）塩化ビニリデン系樹脂からなる
- （4）ポリアクリロニトリルもしくは不飽和ニトリル系

樹脂からなるか、または

（5）芳香族ポリアミド系樹脂からなり、最内層であるシール層がVLDPEからなる包装用積層フィルムおよびかかる積層フィルムを提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。本発明で使用する最外層の樹脂組成はポリプロピレン樹脂とSEBSブロック共重合体とからなり、この樹脂層は本発明を構成する他の樹脂層との組み合わせに於いて、積層フィルムの透明性、ラベル適性の向上に寄与するものである。

【0008】最外層を構成するポリプロピレン樹脂は、この樹脂層において基材となるものでプロピレンホモポリマーのほか、エチレン等のプロピレン以外の α -オレフィンとプロピレンとの共重合体であってもよい。また、共重合体はランダムコポリマー、ブロックコポリマーのいずれであってもよい。ポリプロピレン樹脂の物性としては特に限定するものではないが、通常フィルム成形に適したメルトインデックス(MFR)が0.5~20g/10分(JIS K6758に準拠、230℃、2.16Kg荷重で測定)の範囲にあるもの、特に0.5~10g/10分の範囲にあるものが好ましく、また密度が0.89~0.91g/cm³の範囲にあるものが好ましい。また、得られる包装用フィルムの使用対象食品や使用方法により異なるが、結晶融点が通常140℃以上、好ましくは145℃以上のものが望ましい。

【0009】本発明で使用されるSEBSブロック共重合体は熱可塑性エラストマーの一種であり、前記のポリプロピレン樹脂との相溶性に優れ、この層の透明性を向上させるのに重要な役割を果たすものと考えられる。また、この層に柔軟性を与えている。SEBSブロック共重合体は、スチレン・ブタジエン・スチレン(SBS)ブロック共重合体を水素化(水添)処理して得られる。水添原料であるSBSブロック共重合体には、スチレン成分の一部に α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ビニルキシレン、エチルビニルキシレン、ビニルナフタレン等のビニル芳香族化合物が、またブタジエン成分の一部にイソブレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等が用いられていてもよい。またブロック共重合体としては種々の構造のものが例示されるが、末端ブロックがスチレンからなるものが好ましい。ブロック共重合体の重量平均分子量は、好ましくは約10,000~約1000,000、特に約20,000~300,000の範囲であることが好ましい。

【0010】SBSブロック共重合体の水素化物としては、脂肪族二重結合の90%以上、特に99%以上が水素化されたものが好ましい。この様な水素化物は特開昭52-150457号公報にも記載されているように、ブタジエン重合体ブロック中のブタジエン単位がある割合で1,2-配置をとるため、エチレンおよび1-ブテン(1-ブチレン)の正規共重合体ブロック(EB)であるか、またはこれと似た構造のものとなる。このため、通常スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体(SEBSブロック共重合体)と称され、日本合成ゴム株式会社の「ダイナロン 1320P」、アロン化成株式会社の「エラストマーAR」やシェル化学株式会社のクレイトン G(Kraton G)等の商品名で市販されている。なお、引用したSEBSブロック共重合体は上記の通りであるが、本発明のSEBSブロック共重合体には、これ以外にスチレン・イソブレン

ン・スチレン(SIS)ブロック共重合体を同様に水添して得られる水素化物も含まれるものとする。

【0011】本発明の最外層における樹脂組成中、ポリプロピレン樹脂は好ましくは90~60重量%、より好ましくは80~60重量%であり、SEBSブロック共重合体は10~40重量%、より好ましくは20~40重量%である。

【0012】酸素バリアー層は下記(1)~(5)のいずれかの構成、即ち、

- (1) EVOHと変性アイオノマーからなる
- (2) EVOHとアイオノマーとポリアミドからなる
- (3) 塩化ビニリデン系樹脂からなる
- (4) ポリアクリロニトリルもしくは不飽和ニトリル系樹脂からなるか、または
- (5) 芳香族ポリアミド系樹脂からなる。

【0013】このうち、(1)または(2)が好ましく、中でも(1)が好適に用いられる。変性アイオノマーとは、カルボキシル基を含むポリオレフィンであって、そのカルボキシル基の一部が遷移金属陽イオンで中和され、他の一部が他の陽イオンで中和され、更にカルボキシル基または中和された部分が片末端もしくは両末端に一級アミノ基を有するポリアミドオリゴマーとイオン的に結合しているものである。カルボキシル基を含むポリオレフィンとしては α -オレフィンと不飽和カルボン酸との共重合体、例えばエチレンと不飽和カルボン酸であるアクリル酸、メタクリル酸等との共重合体などが例示できる。変性アイオノマーとしては、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部が遷移金属陽イオンで中和されたアイオノマー成分(A)と、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体または、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部がアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたはアンモニウムイオンで中和されたアイオノマー成分(B)と、片末端もしくは両末端に一級アミノ基を有するポリアミドオリゴマー(C)との組成物であり、ポリアミドオリゴマー成分(C)が(A)または(A)および(B)にイオン的に結合しているものが好適に用いられる。このうち、オリゴマーの平均重合度は5~35が好ましく用いられる。

【0014】変性アイオノマー中、遷移金属陽イオンで中和されたアイオノマーは好ましくは50~97重量%、より好ましくは60~85重量%である。また、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンで中和されたアイオノマーは好ましくは2~49重量%、より好ましくは10~35重量%である。また、片末端もしくは両末端に一級アミノ基を有するポリアミドオリゴマーは変性アイオノマー中、好ましくは1~20重量%、より好ましくは2~15重量%である。オリゴマーを重合する際、末端封鎖剤(重合度調整剤)として一級アミンまたは一級ジアミンが好適に用いられる。かかる組成物は

200~270℃の樹脂温度条件下で熔融混練することによって製造される。さらに詳細な製造方法は例えば、特開平2-140253号、特開昭59-71378号、特開昭62-294329号等に記載されている。変性アイオノマーは商品名ハイミランAM7926として三井デュボンポリケミカル社から市販されている。

【0015】変性アイオノマー中のポリアミドとしてはナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン6-9、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン6-66、ナイロン6-69等の脂肪族ポリアミドが用いられる。ポリアミドとアイオノマーとは両者が緊密に混合されるべく、予め熔融混練したものが好適に用いられる。

【0016】酸素バリアー層中、EVOHは好ましくは60~95重量%、より好ましくは70~95重量%、より一層好ましくは80~95重量%である。EVOHが95重量%を超えると熔融挙動が悪く積層される樹脂構成によってはフラクチュエーションを起こし易いので好ましくなく、60重量%未満では酸素バリアー性が低下するので好ましくない。

【0017】酸素バリアー層中、変性アイオノマーは好ましくは5~35重量%、より好ましくは5~25重量%、より一層好ましくは5~20重量%であり、アイオノマーは好ましくは4~35重量%、より好ましくは5~25重量%、より一層好ましくは5~20重量%である。変性アイオノマーが4重量%未満或いはアイオノマーが5重量%未満ではフラクチュエーションを起こし易く、35重量%を越すと酸素バリアー性が低下する。

【0018】また、酸素バリアー層中のポリアミドはEVOHとアイオノマーとの混合を均一化させ透明性に寄与する。ポリアミドを全く含まないと不透明であり、また、多すぎるとゲル化を起こし不透明となる。従ってポリアミドは好ましくは1~30重量%、より好ましくは1~25重量%、より一層好ましくは1~20重量%の範囲が用いられる。また、変性アイオノマー中のポリアミドオリゴマーの量が多いときにはポリアミドがなくとも透明性がよいが、ポリアミドを併用してもよい。その場合、ポリアミドは好ましくは0~30重量%、より好ましくは0~25重量%、より好ましくは0~25重量%、より一層好ましくは0~20重量%である。

【0019】EVOHは通常エチレン含量40~60モル%、ケン化度60モル%以上のものが好ましく、より好ましくはエチレン含量42~55モル%、ケン化度70モル%以上であり、さらにはエチレン含量44~50モル%、ケン化度80~100モル%のものが特に好ましく用いられる。

【0020】酸素バリアー層はこの他、(3)塩化ビニリデン系樹脂からなるもの、(4)ポリアクリロニトリルもしくは不飽和ニトリル系樹脂からなるものまたは(5)芳香族ポリアミド系樹脂からなるものであっても

よい。不飽和ニトリル系樹脂としては不飽和ニトリルを50重量%以上含有するハイニトリル系共重合体樹脂が包含される。また、芳香族ポリアミド系樹脂としてはナイロンMXD6、ナイロン6I-6T等が例示される。

【0021】中間層はあってもなくてもよい。この層は積層体に強度を付与するものであり、強度を特に要求されない用途に対しては必要ではない。中間層に用いられる樹脂としてはポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、リサイクル樹脂などが例示される。好ましくはポリアミド系樹脂が用いられる。

【0022】最内層は、VLDPEからなる。この層はシール層としての機能を有している。本発明で用いるはVLDPEは密度が0.870~0.920g/cm³の範囲でエチレンを主成分とし、副成分としてプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の炭素数10までの α -オレフィンとの共重合体が含まれる。チーグラ触媒により製造されたもの、メタロセン触媒により製造されたものを問わず用いることが出来る。また、上記の樹脂の混合物を使用しても差し支えない。VLDPEは、シール性、ホットタック性、透明性がよいので好んで用いられる。

【0023】これらのVLDPEはシール層としての機能を考慮し、好ましくは結晶融点86℃以上、さらには90~125℃の範囲のものから選ばれる。また、シール温度範囲を調節するために低融点のものとそれより融点の高いものととの混合樹脂であっても差し支えない。

【0024】最内層の樹脂には、アンチブロッキング剤、滑剤等を添加してもよい。アンチブロッキング剤としては酸化珪素、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム等の粉末、滑剤としては、オレイン酸アマイド、パルミチン酸アマイド、エルカ酸アマイドおよびステアリン酸アマイド等のアマイド系のものがよい。これらの添加量は、最外層にこれらのアンチブロッキング剤0.02~0.8重量%、好ましくは0.2~0.6重量%、滑剤は 5×10^{-3} ~0.2重量%、好ましくは 5×10^{-2} ~0.15重量%の範囲で含まれることが望ましい。これら滑剤を含むマスターバッチを添加する方法を用いるとよい。アンチブロッキング剤、滑剤は、シール層に用いるVLDPEが大きい粘着性を有する場合、フィルム巻き取り時にべた付きによるトラブルを防ぐ目的で使用することが望ましい。

【0025】最内層に隣接して、最外層側にポリオレフィンからなるもう一つの中間層を設けてもよい。この中間層は、もう一つの強度付与層となる。この層のポリオレフィンとして用いる樹脂は、フィルムの透明性を損わない限り限定はしない。最内層の超低密度ポリエチレンと同種のものであってもよく、異なるものであってもよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体、LLDPE、

VLDPE、エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。また、最内層に添加したアンチブロッキング剤、滑剤は成形の過程で散逸し効果が顕著に発現しないことがあるので、この中間層にこれらの添加剤を添加しておき、最内層へ移行させて効果を維持させてもよい。上記の樹脂の内、VLDPEが好ましく用いられる。

【0026】各層間の接着をより強くするために接着層を各層間に設けてもよい。接着層に用いる樹脂としては軟化温度の低い熱可塑性重合体およびこれらの樹脂の不飽和カルボン酸変性物もしくは該酸変性物の金属変性物など、ならびにこれらを含む混合物が好ましい。例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレンとアクリル酸エチル共重合体、およびマレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸またはこれらの無水物などで変性されたオレフィン共重合体、熱可塑性ポリウレタンエラストマーのブレンド樹脂などがある。これらの中でマレイン酸で変性したポリオレフィン、例えばマレイン酸で変性したLLDPE、EVAなどが好ましく用いられる。

【0027】積層体の厚みは特に限定しないが、深絞り成型用のフィルムとして用いる場合の全層厚みは、好ましくは100~250 μ m、さらに好ましくは120~250 μ mである。最外層の厚みは10~40 μ m、さらには10~35 μ mが望ましい。また、最内層の厚みは、好ましくは10~80 μ m、さらには15~80 μ m程度が望ましい。その他の層の厚さは包装対象物により各層の厚さを適宜選定してよい。

【0028】積層フィルムの製造の際、各樹脂層には必要により、所望する性質を損なわない範囲で各種添加剤、安定剤などを添加してもよい。添加剤の配合は公知の方法により行うことが出来る。各樹脂はそれぞれ別の押出機で熔融混練され、Tダイ共押出、または円形ダイにより熔融成形される。本発明の積層フィルムは延伸されていても、未延伸であってもよい。延伸フィルムはTダイ延伸法、インフレーション法などの公知の方法で延伸される。未延伸の場合はTダイ共押出しにより樹脂温度200~250℃で積層構成の熔融パリソンを成形する。ついでこのパリソンを規定の厚みになるようにドラフト比を設定し、40~60℃のチルロール上で急冷し、ドラフトして未延伸多層フィルムを得る。積層フィルムを深絞り用にする場合は前記の厚み範囲のフィルムを使用するのが好ましい。この場合はフィルムの最内層が被包装物に接する面となるように使用することにより、耐ピンホール性、透明性に優れ、柔軟性に富んでいるため被包装物の形状に密着した包装体を与え、かつ、包装体表面へのラベル貼着性（ラベル適性）も優れたものとなる。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。得られたフィルムの評価は以下の方法で行った。

1. 耐ピンホール強度（六角回転テスト）

ブロック状焼豚を充填した略円柱状包装体（直径8cm、長さ10cm）20個をランダムに入れた箱体を回転させて、経過時間毎に試料を取り出してピンホールが発生している試料の数を求めた。箱体は硬質塩化ビニル樹脂製であり、縦断面が正六角形の筒状体である。箱体の回転軸は正六角形の中心である。箱体の正六角形の一辺の長さは20cmであり、筒の長さは61.5cmであり、箱体の厚さは0.5cmである。筒の中には3枚の長方形の邪魔板があり、それぞれの邪魔板は正六角形の6頂点の内の一つ置きに指定した3頂点より箱体の回転軸に向かって設けられている。その回転軸に向かって伸びる辺の長さが7.8cmであり、他方の辺は筒の長さとおなじであり、邪魔板の厚みは0.5cmである。邪魔板も硬質塩化ビニル樹脂製である。箱体を5℃の温度雰囲気中で30回転/分の条件で回転させた。

【0030】2. 透明性（Haze）

ASTM D1003に準じて測定した。

3. 柔軟性（ヤング率）

ASTM D882に準じて測定した。

【0031】4. ラベル適性

アクリル系粘着剤を使用したラベルを用いて、以下の条件でラベルしたものの剥離強度を測定した。剥離強度の測定は5℃、剥離速度200mm/分で180°剥離を行った。

a) 温度5℃の水中に焼豚を充填した積層フィルムを30分間浸した後、ラベルを水中に入れ、水の中で手でフィルムの最外層の面にラベルを貼着した。貼着後直ちに剥離強度を測定した。

b) 焼豚を充填したフィルムを98℃、30分間沸騰水中に浸した後、フィルムを取り出し水滴を拭き取り、5℃の冷蔵庫に入れた後、23℃の空気中に戻して結露させた。結露させたまま最外層の面にラベルを貼着した。貼着後直ちに剥離強度を測定した。この条件は実際にユーザーが行うボイル殺菌後のラベル貼り付け工程に近似する。

c) 室温に放置したフィルムの最外層の面にラベルを貼着した。貼着後直ちに剥離強度を測定した。

【0032】（実施例1）以下の6種の樹脂材料を用いて7層構成の多層フィルムを製膜した。

(1) 最外層：プロピレン-エチレンランダム共重合体（PP-Et）（昭和電工社製；「ショウアロマーMG511」、密度；0.90g/cm³（以下、密度の単位は省略する）MFR=12.0g/10分[230℃]、融点=152℃、エチレン含量10重量%）とSEBSブロック共重合体（日本合成ゴム社製；「ダイナロン1320P」、水素添加スチレンブタジエンラバー；密度；0.89、MFR=3.5g/10分[230℃]、スチレン含量10%）を70:30の重量比でブレンドした。

(2) 酸素バリアー層: EVOH (日本合成化学社製; 「ソアノールA4412B」、密度; 1.14、MFR=12.0g/10分[210℃]、融点=164℃、エチレン含量44モル%)と変性アイオノマー(三井デュボンポリケミカル社製、「ハイミランAM7926」、密度; 1.0、MFR=9.01g/10分[230℃]、融点=81℃、198℃)を90:10の重量比でブレンドした。

(3) 接着剤層: マレイン酸変性LLDPE (三井石油化学社製; 「アドマー」、密度; 0.904、MFR=9.5g/10分[190℃]、融点=104℃、123℃)。

(4) 中間層1: 6-66共重合ポリアミド(東レ社製; 「アミランCM6001XF」、密度; 1.13、相対粘度3.2、融点=195℃、共重合(重量)比6Ny:66Ny=85:15)。

(5) 中間層2: エチレン-1-オクテン共重合体(ダウケミカル社製; VLDPE、「AFFINITY FW1650」、密度=0.902、MFR=3.0g/10分[190℃]、融点=98℃)。

(6) 最内層: 中間層2と同じVLDPEに対しアンチブロッキング剤として酸化珪素0.4重量%、滑剤としてエルカ酸アמיד0.1重量%を添加した。6台の押出機を使用し、上記の6種の樹脂材料を別々に熔融混練し、Tダイ共押出しにより樹脂温度230℃で最外層/接着層/酸素バリアー層/中間層1/中間層2/最内層の7層構成の熔融パリソンを成形した。ついでこのパリソンを規定の厚みになるようにドラフト比を設定し、40℃のチルロール上で急冷し、ドラフトして未延伸多層フィルムを得た。得られた多層フィルムの厚みは最外層から順に30/10/15/40/10/80/15の計200μmであった。耐ピンホール強度、透明性、柔軟性の評価結果を表1に、ラベル適性の評価結果を表2に示した。

【0033】(比較例1)以下の4種の樹脂材料を使用し、製膜方法は実施例1と同様に行い、5層の積層フィルムを得た。

(1) 最外層: ポリアミド樹脂: 6Ny (東レ社製; 「アミランCM1021FS4」、密度=1.13、熔融粘度; 5,200ポイズ[250℃]、融点=225℃)。

(2) 酸素バリアー層: EVOH (日本合成化学社製; 「ソアノールA4412B」、密度; 1.14、MFR=12.0g/10分[210℃]、融点=164℃、エチレン含量44モル%)。

(3) 接着層: 酸変性EVA (三井石油化学社製; 「アドマー」、密度=0.93、MFR=2.0g/10分[190℃]、融点=90℃)。

(4) 中間層: エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA) (住友化学社製; 「エバテートD2011」、密度

=0.92、MFR=2.0g/10分[190℃]、融点=103℃、酢酸ビニル含量5重量%)。

(5) 最内層: エチレン-アクリル酸共重合体(三菱樹脂社製; (EAA); 「ユカロンXA201H」、密度=0.94、MFR=2.5g/10分[190℃]、融点90℃、アクリル酸含量7重量%)。得られた5層積層フィルムは最外層(6Ny)/酸素バリアー層(EVOH)/接着層(酸変性EVA)/中間層(EVA)/最外層(EMAA)の層構成の未延伸積層フィルムで、フィルムの厚みは最外層から順に20/20/10/50/20の計120μmであった。耐ピンホール強度、透明性、柔軟性の評価結果を表1に示した。

【0034】(比較例2)以下の6種の樹脂材料を使用し、製膜方法は実施例1と同様に行い、7層の未延伸積層フィルムを得た。

(1) 最外層: プロピレン-エチレンランダム共重合体(PP-Et) (昭和電工社製; 「ショウアロマーMG511」、密度; 0.90、MFR=12.0g/10分[230℃]、融点=152℃、エチレン含量10%)。

(2) 接着剤層: マレイン酸変性LLDPE (三井石油化学社製; 「アドマー」、密度; 0.904、MFR=9.5g/10分[190℃]、融点=104℃、123℃)。

(3) 酸素バリアー層: EVOH (日本合成化学社製; 「ソアノールA4412B」、密度; 1.14、MFR=12.0g/10分[210℃]、融点=164℃、エチレン含量44モル%)。

(4) 中間層1: 6-66共重合ポリアミド(東レ社製; 「アミランCM6001XF」、密度; 1.13、相対粘度3.2、融点=195℃、共重合(重量)比6Ny:66Ny=85:15)。

(5) 中間層2: 線状低密度ポリエチレン(LLDPE) (出光石油化学社製; 「モアテック0438CN」、密度=0.920、MFR=4.0g/10分[190℃]、融点=98℃)。

(6) 最内層: エチレン-メチルメタクリル酸共重合体(EMAA) (三井デュボンポリケミカル社製; 「ニュクレル0903HC」、密度=0.93、MFR=3.0g/10分[190℃]、融点=98℃、メチルメタクリル酸含量9重量%)。得られた7層積層フィルムは最外層(PP-Et)/接着層(マレイン酸変性LLDPE)/酸素バリアー層(EVOH)/中間層1(6-66Ny)/接着層(マレイン酸変性LLDPE)/中間層2(LLDPE)/最外層(EMAA)の層構成で、多層フィルムの厚み構成は最外層から順に35/15/25/18/15/90/20の計218μmであった。耐ピンホール強度、透明性、柔軟性の評価結果を表1に示した。

【0035】(比較例3)以下の5種の樹脂材料を使用

し、製膜方法は実施例1と同様に行い、6層の未延伸積層フィルムを得た。

(1) 最外層：ポリアミド樹脂：6Ny（東レ社製：「アミランCM1021FS4」、密度=1.13、溶融粘度；5、200ポイズ〔250℃〕、融点=225℃）。

(2) 接着剤層：マレイン酸変性LLDPE（三井石油化学社製：「アドマー」、密度；0.904、MFR=9.5〔190℃〕、融点=104℃、123℃）。

(3) 酸素バリアー層：EVOH（日本合成化学社製：「ソアノールA4412B」、密度；1.14、MFR=12.0g/10分〔210℃〕、融点=164℃、エチレン含量44モル％）。

(4) 中間層：線状低密度ポリエチレン（LLDPE）（出光石油化学社製：「モアテック0438CN」、密度=0.920、MFR=4.0g/10分〔190℃〕、融点=98℃）。

(5) 最内層：エチレン-メチルメタクリル酸共重合体（EMAA）（三井ジュボンポリケミカル社製：「ニュクレル0903HC」、密度=0.93、MFR=3.0g/10分〔190℃〕、融点=98℃、メチルメタクリル酸含量9重量％）。得られた6層積層フィルムは最外層（6Ny）／接着層（マレイン酸変性LLDPE）／酸素バリアー層（EVOH）／接着層（マレイン酸変性LLDPE）／中間層（LLDPE）／最外層（EMAA）の層構成で、フィルムの厚み構成は最外層から順に75/12/11/13/83/18の計212μmであった。ラベル適性の評価結果を表2に示した。

【0036】

【表1】

(表1)

	耐ピンホール強度 (MPa)				透明性 Haze(%)	柔軟性 ヤング率(MPa) [MD/TD]
	2分	5分	10分	20分		
実施例1	0	1	1	3	5.7	230/230
比較例1	0	2	2	8	8.3	372/365
比較例2	4	8	8	12	8.4	366/370

【0037】

【表2】

(表2)

	(a) 5℃水中	(b) ボイル後	(c) 常温
実施例1	700~780	680~760	600~680
比較例3	90~100	90~120	600~630

単位：g/15mm巾、測定：5℃、剥離速度 200mm/分

【0038】

【発明の効果】上述した様に、本発明の包装用積層フィルムは優れた耐ピンホール性、透明性、ガスバリアー性および成形性を有し、さらに適度な柔軟性を具備するものである。積層フィルム全体が柔軟であるため、例えば深絞り包装した場合、フィルムと包装対象物とが密着し、空隙の発生を防ぎ、包装体の外観を綺麗なものとする。また、包装品が食肉などの様に液汁を含むものにあつては、液汁の分離を防ぐことが出来る。さらに、フィルムの最外層を構成するポリプロピレン樹脂とSEBSブロック共重合体とからなる樹脂層とラベルに使用されるアクリル系粘着剤との接着性がよいので優れたラベル適性を与える。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 孝

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター内

PTO 03-5568

Japanese Kokai Patent Application
No. HEI 9[1997]-314772

LAMINATE FILM HAVING OUTERMOST LAYER OF POLYPROPYLENE RESIN FOR
PACKAGING

Seiichi Ibe et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. SEPTEMBER 2003
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 9[1997]-314772

Int. Cl. ⁶ :	B 32 B 27/32 27/00 27/28 B 65 D 30/02 65/40
Filing No.:	Hei 8[1996]-151691
Filing Date:	May 23, 1996
Publication Date:	December 9, 1997
No. of Claims:	7 (Total of 7 pages; FD)
Examination Request:	Not filed

LAMINATE FILM HAVING OUTERMOST LAYER OF POLYPROPYLENE RESIN FOR
PACKAGING

[Poripuropirenkeijushio saigaisotosuru hosoyo sekisofirumu]

Inventor:	Seiichi Ibe et al.
Applicant:	000001100 Kureha Chemical Industry Co., Ltd.

[There are no amendments to this patent]

Claim

/2*

1. A laminated film for use in packaging which consists of an outermost layer comprising a polypropylene resin and a styrene-ethylene-butylene-styrene (referred to as SEBS hereinafter) block copolymer, an oxygen barrier layer consisting of any constitution of (1) - (5), i.e. (1) ethylene-vinyl acetate copolymer saponified substance (referred to as EVOH hereinafter) and modified ionomer, (2) EVOH, ionomer, and polyamide, (3) vinylidene chloride resin, (4)

* [Numbers in right margin indicate pagination of the original text.]

polyacrylonitrile or unsaturated nitrile resin, or (5) aromatic polyamide resin, and a sealing layer of VLDPE as the innermost layer.

2. A laminated film for use in packaging according to Claim 1, wherein the outermost layer comprises 90-60% by weight of a polypropylene resin and 10-40% by weight of a SEBS block copolymer.

3. A laminated film for use in packaging according to Claim 1 or 2, wherein it is used for deep draw molding.

4. A laminated film for use in packaging according to Claim 1 or 2, wherein it is used for pillow packaging.

5. A laminated film for use in packaging according to Claim 1 or 2, wherein it is used for a pouch.

6. A laminated film for use in packaging according to Claim 1, wherein the film further has a layer of polyolefin adjacent to the innermost layer at the outermost layer side.

7. A laminated film for use in packaging according to Claim 1, wherein VLDPE as the innermost layer contains an antiblocking agent and a lubricant.

Detailed explanation of the invention

[0001]

Technical field of the invention

The present invention relates to a laminated film having a resin layer of a polypropylene resin and a SEBS block copolymer as the outermost layer and a sealing layer of VLDPE as the innermost layer for use in packaging. The laminated film for use in packaging has excellent pinhole-resistant strength, transparency and moderate pliability and it is used for packaging of various goods, especially meat products, processed marine products, processed food products, etc.

[0002]

Prior art

The package shape of food has many varieties, and the property required for films to be used for respective package shapes is varied. For example, in films for deep draw packaging, close adhesion between the films and the packaging objects is required. It is required from the point that when a film is closely adhered along the shape of a packaging object the appearance of the packaged product is shown beautifully even in the case of nonfood objects. Further, in packaging materials, wherein juice separation readily occurs, such as meat, juice is separated into vacant spaces between the film and the packaging material to damage the appearance or cause spoiling and thus close adhesion is desired. Furthermore, it is desired for the packaged product to

see p 2
line 10+
p 6, 15+
"clarity, stiffness, processability"

be clearly seen (transparency), for no wrinkles to form in the film in the primary molding and the secondary molding (moldability), for the packaged product itself to resist damage (pinhole resistance), and for labels to be easily pasted to the packaged product (label adaptability). These properties are desired also in pillow packaging, pouches, etc. without being limited only to deep draw packaging.

[0003]

Many films satisfying the above-mentioned demand have been proposed in the past and currently they are in use. For example, a laminated film comprising an outermost layer of a polypropylene resin, an oxygen barrier layer of EVOH, an intermediate layer of LLDPE, and an innermost layer of ethylene-methyl methacrylate copolymer for deep draw molding and a film comprising an outermost layer of 6Ny, an oxygen barrier layer of EVOH, an intermediate layer of EVA, and an innermost layer of ethylene-acrylic acid copolymer for deep draw molding are commercially available. These films are respectively accepted in the market and their special features have been evaluated, but further improvement regarding the aforementioned demand is desired.

[0004]

Problem to be solved by the invention

The purpose of the present invention is to provide a multilayer film with excellent pinhole resistance, transparency, gas barrier property and moldability as well as moderate pliability and good label adaptability for use in packaging.

[0005]

Means for solving the problem

The present inventors found that a film having an outermost layer comprising a propylene resin and a SEBS block copolymer and an innermost layer (sealing layer) of VLDPE for use in packaging solves the aforementioned problem, and the present invention was completed.

[0006]

Namely, the present invention provides a laminated film for use in packaging consisting of an outermost layer of a polypropylene resin and a styrene-ethylene-butylene-styrene (referred to as SEBS hereinafter) block copolymer, an oxygen barrier layer consisting of any constitution of (1) - (5), i.e. (1) ethylene-vinyl acetate copolymer saponified substance (referred to as EVOH hereinafter) and modified ionomer, (2) EVOH, ionomer, and polyamide, (3) a vinylidene

chloride resin, (4) polyacrylonitrile or unsaturated nitrile resin, or (5) an aromatic polyamide resin, and a sealing layer of VLDPE as the innermost layer.

[0007]

Embodiment of the invention

Hereinafter the present invention is explained in detail. The resin composition for the outermost layer to be used in the present invention comprises a polypropylene resin and a SEBS block copolymer, and this resin layer contributes to the improvement of transparency and label adaptability of laminated films in combination with other resin layers constituting the present invention.

[0008]

/3

The polypropylene resin as a constituent of the outermost layer becomes a base material in the resin layer and it may be a copolymer of propylene with an α -olefin other than propylene, such as ethylene, etc., in addition to propylene homopolymer. Further, the copolymer may be a random copolymer or block copolymer. There is no specific restriction on the physical properties of polypropylene resin, but polypropylene resin having a melt index (MFR) suitable for film molding of 0.5-20 g/10 min (measured at 230°C under 2.15 kg load in accordance with JIS K6758) and particularly 0.5-10 g/10 min is preferred. Further a polypropylene resin having a density in the range of 0.89-0.91 g/cm³ is preferred. Furthermore, a resin having a crystal melting point of generally 140°C or higher and preferably 145°C or higher is desired although it varies with the food to be packaged with films or their method of use.

[0009]

The SEBS block copolymer to be used in the present invention is a kind of thermoplastic elastomer and it is superior in miscibility with the aforementioned polypropylene resin, further it is thought that it performs an important role in the improvement of the transparency of the resin layer. In addition, it gives pliability to the resin layer. The SEBS block copolymer is obtained by hydrogenation of a styrene-butadiene-styrene (SBS) block copolymer. In the SBS block copolymer as a raw material for hydrogenation, aromatic vinyl compounds, such as α -methylstyrene, vinyltoluene, p-tert-butylstyrene, vinylxylene, ethyl vinylxylene, vinylnaphthalene, etc., may be used as a portion of the styrene component, and isoprene, 1,3-pentadiene, 2,3-dimethylbutadiene, etc. may be used as a portion of the butadiene component. Block copolymers with various structures may be illustrated, but those with styrene as the terminal block are preferred. Block copolymers with an average molecular weight of 10,000-1,000,000 and particularly 20,000-300,000 are preferred.

[0010]

As hydrides of SBS block copolymers, those obtained by hydrogenating 90% or more and particularly 99% or more of aliphatic double bonds are preferred. Such hydrides are normal copolymer block (EB) of ethylene and 1-butene (1-butylene) or those having a structure similar to the normal copolymer block since the butadiene unit in the butadiene polymer block takes the 1,2-configuration at a certain ratio as described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 52[1977]-150457. Therefore, they are generally referred to styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymers (SEBS block copolymer) and marketed under the tradenames Dynalon 1320P of Japan Synthetic Rubber Co., Elastomer AR of Aron Kasei Co., Kraton G of Shell Chemical Co., etc. The SEBS block copolymers of the present invention also include hydrides obtained by similarly hydrogenating styrene-isoprene-styrene block copolymers besides the aforementioned SEBS block copolymers.

[0011]

In the resin composition of the outermost layer, the content of polypropylene resin is preferably 90-60% by weight and more preferably 80-60% by weight and the content of SEBS block copolymer is preferably 10-40% by weight and more preferably 20-40% by weight.

[0012]

The oxygen barrier layer consists of any one constitution of (1)-(5), i.e. (1) EVOH and modified ionomer, (2) EVOH, ionomer, and polyamide, (3) vinylidene chloride resin, (4) polyacrylonitrile or unsaturated nitrile resin, or (5) aromatic polyamide resin.

[0013]

Of these, (1) or (2) is preferred, particularly (1) is preferably used. The modified ionomer is a polyolefin having carboxyl groups, wherein a portion of the carboxyl groups is neutralized with transition metal cations while the other portion is neutralized with other cations, further one end or both ends of the carboxyl groups or neutralized part is ionically bonded with polyamide oligomer having primary amino groups. As the polyolefin having carboxyl groups, copolymers of α -olefin and unsaturated carboxylic acid, for example, copolymers of ethylene and unsaturated carboxylic acid such as acrylic acid, methacrylic acid, etc. may be illustrated. As the modified ionomer, those having a composition comprising an ionomer component (A) obtained by neutralizing at least a part of the carboxyl groups in ethylenically unsaturated carboxylic acid copolymer with transition metal cations, an ionomer component (B) obtained by neutralizing ethylenically unsaturated carboxylic acid copolymer or at least a part of the carboxyl groups in

the ethylenically unsaturated carboxylic acid copolymer with alkali metal ions, alkaline-earth metal ions or ammonium ions, and a polyamide oligomer (C) having primary amino groups at one end or both ends, wherein the polyamide oligomer component (C) is ionically bonded to (A) or (A) and (B), are preferably used. Of these, oligomers with an average degree of polymerization of 5-35 are preferred.

[0014]

The content of ionomer neutralized with transition metal in the modified ionomer is preferably 50-97% by weight and more preferably 60-85% by weight. Further, the content of ionomer neutralized with alkali metal ions or ammonium ions in the modified ionomer is preferably 2-49% by weight and more preferably 10-35% by weight. The content of polyamide oligomer having primary amino groups at one side or both sides in the modified ionomer is preferably 1-20% by weight and more preferably 2-15% by weight. A primary amine or primary diamine is preferably used as a terminal blocking agent (polymerization controlling agent) in polymerization of the oligomer. Such compositions are prepared by melt kneading under the resin temperature condition of 200-270°C. Further detailed production methods are described in, for example, Japanese Kokai Patent Application No. Hei 2[1990]-140253, Japanese Kokai Patent Application No. Sho 59[1984]-71378, Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-294329, etc. A modified ionomer has been market as Himilan AM7926 (trade name) from Du Pont-Mitsui Polychemicals Co.

/4

[0015]

As the polyamide in the modified ionomer, aromatic polyamides, such as nylon 6, nylon 11, nylon 12, nylon 66, nylon 6-9, nylon 6-10, nylon 6-12, nylon 6-66, nylon 6-69, etc., can be used. The polyamide and ionomer are preferably used by melt kneading.

[0016]

The content of EVOH in the oxygen barrier layer is preferably 60-95% by weight, more preferably 70-95% by weight and even more preferably 80-95% by weight. When EVOH exceeds 95% by weight the melting behavior is poor and fluctuation may easily occur according to the laminating resin constitution, and when it is less than 60% by weight the oxygen barrier property is deteriorated.

[0017]

In the oxygen barrier layer, the content of modified ionomer is preferably 5-35% by weight, more preferably 5-25% by weight, and even more preferably 5-20% by weight, and the content of ionomer is preferably 4-35% by weight, more preferably 5-25% by weight, and even

more preferably 5-20% by weight. When the modified ionomer is less than 5% by weight or the ionomer is less than 4% by weight fluctuation easily occurs, and when exceeding 35% by weight the oxygen barrier property is degraded.

[0018]

Further, polyamide in the oxygen barrier layer homogenizes the mixture of EVOH and ionomer to improve the transparency. When the polyamide is not contained at all it becomes opaque, further when the polyamide is excessive it causes gelling to opaqueness. Therefore, polyamide is used in a range of preferably 1-30% by weight, more preferably 1-25% by weight and even more preferably 1-20% by weight. Further, when the polyamide oligomer in the modified ionomer is in excess, the transparency is satisfactory without polyamide, but polyamide may be used together. In this case, the polyamide content is preferably 0-30% by weight, more preferably 0-25% by weight and even more preferably 0-20% by weight.

[0019]

As EVOH, those preferably with an ethylene content of 40-60 mol% and saponification degree of 60 mol% or higher, more preferably with an ethylene content of 42-55 mol% and saponification degree of 70 mol% or higher and even more preferably with an ethylene content of 44-50 mol% and saponification degree of 80-100 mol% are preferably used.

[0020]

In addition, the oxygen barrier layer may comprise (3) vinylidene chloride resin, (4) polyacrylonitrile or unsaturated nitrile resin, or (5) aromatic polyamide resin. The unsaturated nitrile resin includes high-nitrile copolymer resin containing 50% by weight or more of unsaturated nitrile. Further, as the aromatic polyamide resin, nylon MXD, nylon 61-6T, etc. are illustrated.

[0021]

It may have intermediate layer(s). This layer imparts strength to the laminate, and it is not needed when strength is particularly not required. As resins to be used in the intermediate layer, polyamide resin, polyolefin resin, etc. are illustrated, and polyamide resin is preferably used.

[0022]

The innermost layer comprises VLDPE. This layer functions as a sealing layer. The VLDPE to be used in the present invention includes copolymers having a density of 0.870-0.929 g/cm³ and comprising, as the principal component, ethylene and, as an auxiliary

component, α -olefin with a carbon number of up to 10, such as propylene, butene-1, pentene-1, 4-methylpentene-1, hexene-1, octene-1, etc. Any copolymer prepared using a Ziegler catalyst or metallocene catalyst can be used. Further, a mixture of the aforementioned resins may be used. VLDPE is preferably used due to the good sealing property, hot tack property and transparency.

[0023]

The VLDPE is selected from those having a crystal melting point of 86°C or higher and preferably 90-125°C under consideration of the function as a sealing layer. Further, to control the sealing temperature range, a mixed resin of a resin having a low melting point and a resin having a melting point higher than the former may be used.

[0024]

An antiblocking resin, a lubricant, etc. may be added to the resin for the innermost layer. As the antiblocking agent, powders of silicon oxide, calcium carbonate, magnesium oxide, etc. are satisfactory, and as the lubricant amides such as oleic acid amide, palmitic acid amide, erucamide and stearic acid amide are used. As the addition amounts to the outermost layer, the antiblocking agent is 0.02-0.8% by weight and preferably 0.2-0.6% by weight, and the lubricating agent is 5×10^{-3} - 0.2% by weight and preferably 5×10^{-2} - 0.15% by weight. A method of adding a masterbatch containing a lubricant may be used. It is desired to use the antiblocking agent and lubricant for preventing problems caused by stickiness in winding of the films in the case where VLDPE in the sealing layer has a high stickiness.

[0025]

Another intermediate layer of polyolefin may be formed by adjoining to the innermost layer at the outermost layer side. This intermediate becomes another strength-imparting layer. The polyolefin resin to be used in this layer is not restricted as long as it does not damage the transparency of films. It may be the same or different from the ultralow-density polyethylene of the innermost layer. For example, polyethylene, polypropylene, copolymer of propylene with another α -olefin, LLDPE, VLDPE, ethylene-vinyl acetate copolymer are exemplified. Further, since the antiblocking agent and lubricant in the innermost layer disperse in the molding stage so that their effect is notably suppressed, the additives may be added to the intermediate layer to maintain their effect by transferring the additives into the innermost layer. Of the aforementioned resins, VLDPE is preferably used.

[0026]

An adhesion layer may be formed between each layer to strengthen the adhesion between each layer. As the resins to be used for the adhesion layer, thermoplastic polymers having a low softening temperature, insoluble carboxylic acid modified substances for the resins or metal modified substances of acid-modified substances, and their mixtures are preferred. For example, there are ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-ethyl acrylate copolymer, olefin copolymer modified with maleic acid, acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, or their anhydrides and blend resins of thermoplastic polyurethane elastomer, etc. Of these, maleic acid-modified LLDPE and EVA etc. are preferably used.

[0027]

The thickness of the laminate is not particularly restricted, but when it is used as a film for deep draw molding, the total thickness is preferably 100-250 μm and more preferably 120-250 μm . In the case of the outermost layer, a thickness of 10-40 μm and more preferably 10-35 μm is desired. Further, in the case of the innermost layer, a thickness of 10-80 μm and more preferably 15-80 μm is desired. The thickness of other layers may be suitably selected according to the objects to be packaged.

[0028]

In the production of laminated films, various additives, stabilizers, etc. may be added at a range not damaging the desired property to each layer if necessary. Mixing of additives may be carried out by known methods. Each resin is melt kneaded in a different extruder and melt molded by T-die coextrusion or in a circular die. The laminated film of the present invention may be or may not be drawn. Drawing of the film is carried out by known methods such as the T-die drawing process, inflation process, etc. In the case of nondrawing, a molten parison of laminate constitution is molded at a resin temperature of 200-250°C by T-die coextrusion. Then, a draft ratio to give a prescribed thickness is set, and the parison is rapidly cooled on a chill roll and drafting-conducted to obtain a nondrawn multilayer film. When a laminated film is used for deep drawing, films having a thickness within the aforementioned range are preferably used. In this case, if the film is used in such a way to make the innermost layer of the film contact a packaging substance, the film is closely adhered to the substance due to excellent pinhole resistance, transparency and good pliability and the label adhesion property (label adaptability) to the packaged substance surface also becomes excellent.

[0029]

Application examples

Next, the present invention is explained in detail with an application example. The evaluation of films was carried out the following methods.

1. Pinhole resistance strength (Hexagonal rotation test)

A box containing twenty randomly arranged nearly round packages of roast pork-packed (diameter 8 cm, length 10 cm) was rotated, and the sample was taken out every hour and the number of samples having pinholes was checked. The box is a regular hexagonal cylinder made of hard polyvinyl chloride. The axis of rotation of the box is the center of a regular hexagon. One side length of the regular hexagon of the box is 20 cm, the cylinder length is 61.5 cm, and the thickness of the box is 0.5 cm. There were three rectangular baffle plates in the cylinder, and a respective baffle plate was installed facing the rotation axis of the box from three vertexes assigned at every other vertexes among the six vertexes. The length of the side stretched to the axis of rotation was 7.8 cm, and that of the other side was same as the length of the cylinder, further the thickness of the baffle plates was 0.5 cm. The baffle plates were also made of hard polyvinyl chloride. The box was rotated at 30 rpm under a temperature of 5°C.

[0030]

2. Transparency (Haze)

It was measured in accordance with ASTM D1003.

3. Pliability (Young's modulus)

It was measured in accordance with ASTM D882.

[0031]

4. Label adaptability

The label peeling strength was measured using a label with an acrylic adhesive under the following conditions. The peeling strength measurement was carried out by 180° peeling at a peeling rate of 200 mm/min.

(a) A roast pork-packed laminated film was immersed in water at 5°C for 30 min, then a label was put into water and stuck to the outermost layer of the film in water by hands. Then, the peeling strength was immediately measured.

(b) A roast pork-packed film was in boiling water at 98°C for 30 min, taken out from the water, wiped to remove water droplets, put into a refrigerator at 5°C and brought back into air at 23°C to form condensation. A label was stuck to the outermost layer of the condensation layer, then the peeling strength was immediately measured. This condition closely resembles the actual label sticking process by users after boiling sterilization.

(c) A label was stuck to the outermost layer of a film allowed to stand at room temperature. Then the peeling strength was immediately measured.

[0032]

Application Example 1

A multilayer film with a seven-layer constitution was manufactured using 6 kinds of resins shown below.

(1) Outermost layer: Propylene-ethylene random copolymer (PP-Et) (Shoallomer MG 511, Showa Denko Co., density 0.90 g/cm³ (hereinafter the unit of density is omitted), MFR = 12.0 g/10 min (230°C), melting point = 152°C, ethylene content 10% by weight) and SEBS block copolymer (Dynalon 130P, Japan Synthetic Rubber Co., hydrogenated styrene-butadiene rubber, density 0.89, MFR = 3.5 g/10 min (230°), styrene content 10%) were blended at a weight ratio of 70:30.

(2) Oxygen barrier layer: EVOH (Soarnol A4412B, Nippon Synthetic Chemical Industry Co., density 1.14, MFR = 12.0 g/min (210°C), melting point = 164°C, ethylene content 44 mol%) and modified ionomer (Himilan AM7926, Du Point-Mitsui Polychemicals Co., density 1.0, MFR = 9.01 g/10 min (230°C), melting point = 81°C, 198°C) were blended at a weight ratio of 90:10. /6

(3) Adhesive layer: Maleic acid-modified LLDPE (Adomer, Mitsui Petrochemicals Co., density 0.904, MFR = 9.5 g/10 min (190°C), melting point = 104°C, 123°C).

(4) Intermediate layer 1: 6-66 copolymerization polyamide (Amilan CM6001XF, Toray Industries Co., density 1.13, relative viscosity 3.2, melting point = 195°C, copolymerization (weight) ratio 6Ny:66Ny = 85:15).

(5) Intermediate layer 2: Ethylene-1-octene copolymer (VLDPE, Affinity FW1650, Dow Chemicals Co., density = 0.902, MFR = 3.0 g/10 min (190°C), melting point = 98°C)

(6) Innermost layer: VLDPE, which was the same as that in intermediate layer 2, was mixed with 0.4% by weight silicon oxide as an antiblocking agent and 0.1% by weight erucamide as a lubricant.

The aforementioned six kinds of resin materials were separately melt kneaded using 6 extruders and molded by T-die coextrusion at the resin temperature of 230°C to obtain a molten parison with a 7-layer constitution of outermost layer/adhesion layer/oxygen barrier layer/intermediate layer 1/intermediate layer 2/innermost layer. Then, after setting a draft ratio for making the parison a prescribed thickness, it was rapidly cooled on a chilling roll at 40°C and drafting-conducted to obtain a nondrawn multilayer film. The thickness of the multilayer film was a total of 200 μm, 30/10/15/15/40/10/80 in order from the outermost layer. The evaluation

results for the pinhole resistance strength, transparency and pliability are shown in Table 1, and the evaluation results for the label adaptability are shown in Table 2.

[0033]

Comparative Example 1

A 5-layer laminated film was obtained using the following 5 kinds of resin materials by the same method as in Application Example 1.

(1) Outermost layer: Polyamide resin: 6Ny (Amilan CM1021FS4, Toray Industries Co., density = 1.13, melt viscosity 5200 poise (250°C), melting point = 225°C).

(2) Oxygen barrier layer: EVOH (Soarnol A4412B, Nippon Synthetic Chemical Industry Co., density 1.14, MFR = 12.0 g/10 min (210°C), melting point = 164°C, ethylene content 44 mol%).

(3) Adhesion layer: Acid-modified EVA (Adomer, Mitsui Petrochemicals Co., density = 0.93, MFR = 2.0 g/10 min (190°C), melting point = 90°C).

(4) Intermediate layer: Ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) (Evatate D2011, Sumitomo Chemical Co., density=0.92, MFR = 2.0 g/10 min(190°C), melting point = 103°C, vinyl acetate content 5% by weight).

(5) Innermost layer: Ethylene-acrylic acid copolymer (EAA, Yukalon XA201H, Mitsubishi Plastics Industry Co., density = 0.94, MFR = 2.5 g/10 min (190°C), melting point 90°C, acrylic acid content 7% by weight).

The 5-layer laminated film was a nondrawn laminated film with a layer constitution of outermost layer (6Ny)/oxygen barrier layer (EVOH)/adhesion layer (acid-modified EVA)/intermediate layer (EVA)/outermost layer (EMAA), and the film thickness was a total of 120 μm , 20/20/10/50/20 in order from the outermost layer. The evaluation results for the pinhole resistance strength, transparency and pliability are shown in Table 1.

[0034]

Comparative Example 2

A 7-layer nondrawn laminated film was obtained using the following 6 kinds of resin materials by the same method as in Application Example 1.

(1) Outermost layer: Propylene-ethylene random copolymer (PP-Et) (Shoallomer MG 511, Showa Denko Co., density 0.90, MFR = 12.0 g/10 min (230°C), melting point = 152°C, ethylene content 10%).

(2) Adhesive layer: Maleic acid-modified LLDPE (Adomer, Mitsui Petrochemicals Co., density 0.904, MFR = 9.5 g/10 min (190°C), melting point = 104°C, 123°C).

(3) Oxygen barrier layer: EVOH (Soarnol A4412B, Nippon Synthetic Chemical Industry Co., density 1.14, MFR = 12.0 g/min (210°C), melting point = 164°C, ethylene content 44 mol%).

(4) Intermediate layer 1: 6-66 copolymerization polyamide (Amilan CM6001XF, Toray Industries Co., density 1.13, relative viscosity 3.2, melting point = 195°C, copolymerization (weight) ratio 6Ny:66Ny = 85:15).

(5) Intermediate layer 2: Linear low-density polyethylene (LLDPE) (Moatec 0438CN, Idemitsu Petrochemical Co., density=0.920, MFR = 4.0 g/10 min (190°C), melting point = 98°C).

(6) Innermost layer: Ethylene-methyl methacrylate copolymer (EMAA) (Nucrel 0903HC, Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., density = 0.93, MFR = 3.0 g/10 min (190°C), melting point = 98°C, methyl methacrylate content 9% by weight).

The 7-layer laminated film had a layer constitution of outermost layer (PP-Et)/adhesion layer (maleic acid-modified LLDPE)/oxygen barrier layer (EVOH)/intermediate layer 1 (6-66Ny)/adhesion layer (maleic acid-modified LLDPE)/intermediate layer 2 (LLDPE)/outermost layer (EMAA), and the film thickness was total 218 µm of 35/15/25/18/15/90/20 in order from the outermost layer. The evaluation results for the pinhole resistance strength, transparency and pliability are shown in Table 1.

[0035]

Comparative Example 3

A 6-layer nondrawn laminated film was obtained using the following 5 kinds of resin materials by the same method as in Application Example 1.

/7

(1) Outermost layer: Polyamide resin: 6Ny (Amilan CM1021FS4, Toray Industries Co., density = 1.13, melt viscosity 5,200 poise (250°C), melting point = 225°C).

(2) Maleic acid-modified LLDPE (Adomer, Mitsui Petrochemicals Co., density 0.904, MFR = 9.5 (190°C), melting point = 104°C, 123°C).

(3) Oxygen barrier layer: EVOH (Soarnol A4412B, Nippon Synthetic Chemical Industry Co., density 1.14, MFR = 12.0 g/min (210°C), melting point = 164°C, ethylene content 44 mol%).

(4) Intermediate layer: Linear low-density polyethylene (LLDPE) (Moatec 0438CN, Idemitsu Petrochemical Co., density=0.920, MFR = 4.0 g/10 min (190°C), melting point = 98°C).

(5) Innermost layer: Ethylene-methyl methacrylate copolymer (EMAA) (Nucrel 0903HC, Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., density = 0.93, MFR = 3.0 g/10 min (190°C), melting point = 98°C, methyl methacrylate content 9% by weight).

The 6-layer laminated film thus obtained had a layer constitution of outermost layer (6Ny)/adhesion layer (maleic acid-modified LLDPE)/oxygen barrier layer (EVOH)/adhesion layer (maleic acid-modified LLDPE)/intermediate layer (LLDPE)/ outermost layer (EMAA), and the film thickness was total 212 μm of 75/12/11/13/83/18 in order from the outermost layer. The evaluation results for the label adaptability are shown in Table 2.

[0036]

Table 1

	Pinhole resistance strength (elapsed time)				Transparency Haze (%)	Pliability Young's modulus (MPa) [MD/TD]
	2 min	5 min	10 min	20 min		
Application Example 1	0	1	1	3	5.7	230/230
Comparative Example 1	0	2	2	8	8.3	372/365
Comparative Example 2	4	8	8	12	8.4	368/370

[0037]

Table 2

	(a) in water at 5°C	(b) After boiling	(c) Normal temperature
Application Example 1	700 - 780	680 - 760	600 - 680
Comparative Example 3	90 - 100	90 - 120	600 - 630

Unit: g/15 mm width, measurement: 5°C, Peeling rate 200 mm/min

[0038]

Effect of the invention

As explained above, the laminated film for packaging of the present invention has excellent pinhole resistance, transparency, gas-barrier property and moldability, and further possesses moderate pliability. When the laminated film is used for, e.g., deep draw packaging, the film adheres closely to the packing material to prevent the formation of vacant spaces and make the appearance of the packaged body beautiful since the laminated film is soft. Further, the separation of juice in packaged products containing juice such as meat, etc. can be prevented. Furthermore, excellent label adaptability is provided due to excellent adhesion property between the resin layer comprising polypropylene resin and SEBS block copolymer for the outermost layer of the film and the label.